

## Strukturchemische Aspekte der Organozinnchemie\*

Von G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und M. J. JANSSEN

Institut für Organische Chemie T. N. O., Utrecht

### Summary

In a short survey the fundamental difference between organometallic and organometalloid chemistry is related to the reverse polarity of carbon-metal bonds in comparison with bonds between carbon and other elements. The several types of carbon-metal bonds are discussed with special emphasis on the elements of the fourth main group of the periodic system (Si, Ge, Sn and Pb).

The body of this paper is devoted to a description of the preparation and structure of a newly developed class of organotin compounds. These compounds have the general structure  $R_3SnR'$  in which R stands for an aliphatic or aromatic hydrocarbon radical and R' for a group that is bound by means of a tin-nitrogen bond. Compounds of this class are exceptionally stable when R' is an unsaturated group containing two nitro-

gen atoms in 1,3 position, e. g. imidazole, triazole or the hydrazoic anion. It is shown that these substances are hydrolysed in aqueous solution, but are stabilized in the crystalline state. The infrared spectra in the  $500\text{ cm}^{-1}$  region point to the presence of planar  $R_3Sn$  groups. From this combined evidence a new type of structure is proposed for these compounds in which the second nitrogen of the group R' is co-ordinated intermolecularly to a neighbouring tin atom. Thus each metal atom becomes five-co-ordinated with its axial positions bound to nitrogen and its equatorial positions to the hydrocarbon radicals.

The structure described above probably has a more general validity. It is proposed also for trialkyltin acylates, the physical properties of which can be explained by its aid.

\* Nach einem Vortrag gehalten am 27. Oktober 1961 im Kolloquium der Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.

In Organometallverbindungen besteht ein direktes Bindungsverhältnis zwischen einem Metallatom und ein oder mehreren Kohlenstoffatomen. Die Organometallchemie ist also ein Teilgebiet der Organoelementchemie.

Es ist einigermaßen merkwürdig, daß die klassische organische Chemie von jeher stillschweigend alle Organoelementverbindungen beansprucht hat, in denen der Kohlenstoff in bezug auf das bindende Element *positiv* ist (also  $C^{\delta+}-E^{\delta-}$ ). Diese Kohlenstoff-Element-Beziehung gilt nur für einen ganz kleinen Teil der natürlichen Elemente, nämlich N, P, O, S, Se und die Halogene.

In den Organometallverbindungen finden wir nun gerade die umgekehrte Polarität: Der Kohlenstoff ist *negativ* in bezug auf das bindende Metall (also  $C^{\delta-}-M^{\delta+}$ ).

Ein fundamentaler Unterschied zwischen der  $C^{\delta+}-E^{\delta-}$ - und der  $C^{\delta-}-M^{\delta+}$ -Bindung ist, daß der Kohlenstoff im ersten Falle von nucleophilen, im zweiten Falle von elektrophilen Reagenzien angegriffen wird. Das Umgekehrte gilt natürlich für E und M. Demzufolge sind uns in ihren organisch-chemischen Anwendungen die reaktiven *Organometallverbindungen* (z. B. die Alkalialkyle, die Organomagnesium- und -aluminiumverbindungen) als nucleophile Reagenzien bekannt.

Abgesehen von den Edelgasen, von Wasserstoff und von Kohlenstoff selbst gibt es also 75 natürliche Elemente, die zur Bildung von Organometallverbindungen im obengenannten Sinne imstande sind. Das Bindungsverhältnis kann, so weit jetzt bekannt ist, von dreierlei Art sein:

- Ausgesprochen *ionische* Metall-Kohlenstoff-Bindungen treten auf mit den Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe.
- Überwiegend kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindungen treten auf mit den Elementen der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe und der ersten und zweiten Nebengruppe. Diese Bindungen werden oft *kovalent-lokalisiert* genannt.
- Gleichfalls kovalenter Art sind die Beziehungen zwischen bestimmten  $\pi$ -elektronendonierenden Systemen und den Übergangsmetallen erster und zweiter Ordnung. Diese Bindungen können als *kovalent-delokalisiert* bezeichnet werden. Die Cyclopentadienylverbindungen sind die am meist bekannten Beispiele dieser Bindungsart.

Diese Einteilung ist natürlich eine schematische, und in der Praxis hat man, je nach der Stellung des Metalls im Periodensystem, immer mit einem intermediären Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu tun<sup>1</sup>.

Das Studium der Organozinnchemie hat uns allmählich veranlaßt, auch die übrigen Elemente der vierten Hauptgruppe in unsere Arbeiten zu beziehen. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß in dieser Gruppe die Metall-Kohlenstoff-Bindung überwiegend kovalent ist.

<sup>1</sup> Siehe z. B. E. G. ROCHOW, D. T. HURD und R. N. LEWIS, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957, S. 8, Tabelle 3.

Insbesondere die Verbindungen vom Typus  $R_4M^*$  sind sehr stabil. Die entsprechenden Verbindungen der verschiedenen Elemente ähneln sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die jeweils auftretenden Differenzen in den chemischen Eigenschaften können in erster Instanz aus dem zunehmenden Atomradius und der abnehmenden Elektronegativität der Zentralatome (insbesondere von C zum Si) verstanden werden (Tabelle 1).

Tabelle 1

M	Kovalenter Atomradius	Länge der C-M-Bindung in Verbindungen $(CH_3)_4M$	Elektronegativität (nach PAULING, GORDY)
C	0,77 Å	1,54 Å	2,5
Si	1,17	1,94	1,8
Ge	1,22	1,99	1,7
Sn	1,40	2,17	1,7
Pb	1,52	2,29	1,5

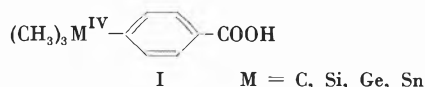
Für die Eigenschaften dieser Verbindungen in der angegebenen Reihenfolge ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Die von den Gruppen R ausgeübten sterischen Einflüsse werden geringer. In der genannten Reihenfolge sinkt die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen und auch ihre abschirmende Wirkung auf das Zentralatom. Demzufolge wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung der Einwirkung von Reagenzien leichter zugänglich, was sich in einer verminderten chemischen Stabilität äußert.
- Die interatomaren Abstände werden größer und die Bindungskräfte kleiner. Von Kohlenstoff nach Blei stellt man bei den Verbindungen  $R_4M$  eine regelmäßige Abnahme der Thermo- und Photostabilität fest.
- Die Polarisierbarkeit der Metall-Kohlenstoff-Bindung nimmt in der genannten Reihenfolge zu. Hierdurch werden diese Bindungen der Einwirkung von polaren Reagenzien leichter zugänglich. Insbesondere verlaufen ionische Reaktionen mit zunehmender Leichtigkeit, an sich auch schon durch die zunehmende Polarität der M-C-Bindung in den Verbindungen  $R_4M$ .

Ein wichtiger Unterschied zwischen Kohlenstoff und den übrigen Elementen der vierten Hauptgruppe ist, daß die letzteren nicht an die Oktettregel gebunden sind. Ihre maximale Kovalenz kann u. U. durch Mitbeteiligung von *d*-Bahnen in der Valenzhülle erhöht werden. Wenn auch das Vermögen zur Bildung von echten  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Doppelbindungen zweifelhaft (Si) oder unmöglich ist (Ge, Sn, Pb), so können doch bei allen Elementen außer Kohlenstoff  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen geformt werden. (Solche Bindungen treten auf, wenn ein  $\pi$ -Elektronenpaar einer am Me-

\* Im folgenden deutet R durchwegs eine organische Gruppe an, die mittels Kohlenstoff am Metall M gebunden ist.

tall gebundenen Gruppe an ein leeres  $d_{\pi}$ -Orbital des Metallatoms doniert wird.) Letztgenannte Bindungen, deren Auftreten notwendigerweise mit einer Oktetterweiterung verbunden ist, sind bis jetzt niemals mit Sicherheit bei Verbindungen  $R_4M$  beobachtet worden. Die Beobachtungen CHATTS und WILLIAMS<sup>2</sup> über die Säurestärke in der Verbindungsreihe I



können aber als ein Hinweis für das Auftreten von Partialdoppelbindungen vom Typus  $d_{\pi}-p_{\pi}$  betrachtet werden. Es gibt auch starke Indizien dafür, daß diese Bindungsart in Silicium-Sauerstoff- und Silicium-Stickstoff-Bindungen<sup>3</sup> auftritt.

Eine zweite Möglichkeit zur Oktetterweiterung ist eine  $spd$ -Hybridisierung unter Erhöhung der Gesamtzahl der gebundenen Atome. Dies kommt aber nicht vor beim Verbindungstypus  $R_4M$ , sondern nur, wenn eine oder mehrere Gruppen R durch elektronegative Substituenten (z. B. Halogene) ersetzt worden sind (siehe unten).

Nach dieser allgemeinen Einführung sei im folgenden ein merkwürdiger neuer Koordinationstypus beim Zinn besprochen, der kürzlich in Utrecht gefunden wurde. Die Untersuchungen sind noch keineswegs abgeschlossen, doch scheint es berechtigt zu sein, sie hier, wenn auch in vorläufiger Form, darzubieten.

Das tetravalente Zinn kann vier Grundtypen von Organozinnverbindungen bilden:



R hat die bereits früher angegebene Bedeutung (meistens einfache aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste), die Substituenten X können sein: Halogene, OH, OR, SH, SR, Säurereste usw., d. h. im allgemeinen negative Gruppen\*.

Es soll nun auf zwei Erfahrungstatsachen hingewiesen werden.

Erstens sind kaum Organozinnverbindungen beschrieben worden, in denen die Gruppe X mittels eines Stickstoffatoms am Zinnatom gebunden ist. Zum Beispiel sind keine Verbindungen vom Typus  $R_3SnNR_2^-$  mit Sicherheit bekannt. In dem kürzlich publizierten, sehr vollständigen Übersichtsartikel von INGHAM, ROSENBERG und GILMAN<sup>5</sup> ist keine einzige Verbindung dieser Art erwähnt worden.

\* Eine Übersicht über die Darstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Organozinnverbindungen ist andernorts gegeben worden<sup>4</sup>.

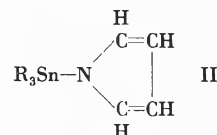
<sup>2</sup> J. CHATT und A. A. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1954, 4403.

<sup>3</sup> Siehe S. EABORN, *Organosilicon Compounds*, 3. Kapitel, Butterworth Scientific Publications, London 1960.

<sup>4</sup> G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES, *Angew. Chem.* 70 (1958) 298. G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN, J. C. VAN EGMOND und J. G. NOLTES, *Chimia* 16, im Druck.

<sup>5</sup> R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG und H. GILMAN, *Chem. Rev.* 60 (1960) 459.

Wie wir gefunden haben, sind Verbindungen wie N-Trialkylstannylpyrrol (II),



in denen die basische Trialkylzinngruppe ein ziemlich «saurer» Wasserstoffatom ersetzt, zwar herzustellen, aber sehr instabil\*.

Zweitens nimmt in der Reihe  $SnX_4$ ,  $RSnX_3$ ,  $R_2SnX_2$ ,  $R_3SnX$ ,  $R_4Sn$  das Vermögen zur Komplexbildung stark ab.  $SnCl_4$  ist ein starker Komplexbildner, wobei an die altbekannten Hexachlorostannate erinnert sei, abgeleitet von der Säure  $H_2SnCl_6$ . Wie bereits bemerkt, fehlt den Verbindungen vom Typus  $R_4Sn$  das Vermögen zur Komplexbildung völlig. Es ist klar, daß  $SnCl_4$  sehr leicht eine Oktetterweiterung erleidet und dabei von der tetra- in die hexa-koordinierte Form übergeht. Die Verbindungen  $R_4Sn$  dagegen sind an die tetra-koordinierte Form gebunden. Die Frage ist also, bei welchem kovalenten Substitutionsgrad das Vermögen zur Oktetterweiterung einer Beschränkung anheimfällt. Aus der Literatur geht hervor, daß sowohl in den Verbindungen  $RSnCl_3$  als auch in den Verbindungen  $R_2SnCl_2$  das Zinn zur Oktetterweiterung befähigt ist, und zwar unter Bildung von hexa-koordinierten Komplexen. Die Raman-Spektren der Verbindungen  $RSnCl_3$  in wässriger Salzsäure weisen auf die Anwesenheit der Ionen  $RSnCl_5^{2-}$  hin<sup>7</sup>. Dialkylzinnchloride bilden im wasserfreien Medium mit Pyridin schwache Komplexe mit der Zusammensetzung  $R_2SnCl_2 \cdot Py_2$ <sup>5</sup>. Sehr starke Chelatbildner wie Phenanthrolin und Dipyrindyl formen stabile hexa-koordinierte Komplexe mit  $R_2SnCl_2$ <sup>8</sup>. Für die Trialkylzinnchloride gibt es bis jetzt keine überzeugenden Anhaltspunkte für die Annahme von Oktetterweiterung bis zur Hexakoordination. Einer kürzlich erschienenen Arbeit von SEYFERTH und Mitarbeitern<sup>9</sup> ist aber zu entnehmen, daß für diesen Verbindungstypus Oktetterweiterung möglich ist, wenn auch nur zur Stufe der Pentakoordination. Er beschreibt das Auftreten des Ions  $(CH_3)_3SnBr_2^-$  in der Form seiner quaternären Phosphonium- und Ammoniumsalze. SEYFERTH nimmt für das betreffende Anion eine dimere Struktur mittels Brombrücken an, in der das Zinn also hexa-koordiniert ist; die

\* Freilich haben wir bereits vor längerer Zeit<sup>6</sup> ziemlich stabile Verbindungen, wie das N-Triäthylstannyl-*p*-toluolsulfonamid und das N-Triäthylstannylphthalimid, dargestellt. Auf diese Verbindungen wird später noch kurz zurückgekommen.

<sup>6</sup> J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the Field of Organotin Chemistry*, Tin Research Institute, Greenford (Middlesex) 1955.

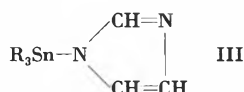
<sup>7</sup> H. KRIEGSMANN, Vortrag auf dem XVII. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie, München, 30. August bis 6. September 1959.

<sup>8</sup> D. L. ALLESTON und A. G. DAVIES, *Chem. & Ind.* 1961, 551.

<sup>9</sup> D. SEYFERTH und S. O. GRIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1610.

Ablehnung der Pentakoordination wird von ihm aber nicht näher diskutiert.

Beim systematischen Studium von Triorganozinnverbindungen, die als vierter Substituent eine stickstoffheterozyklische Gruppe enthalten, stießen wir auf ganz einfach darstellbare und auffallend stabile neue Verbindungstypen. Wie bereits gesagt war die Einführung der Pyrrolgruppe zwar möglich, aber die Verbindung war sehr hydrolysenempfindlich. Überraschend leicht gelang dann die Einführung der *Imidazolyl*-Gruppe unter Bildung von leicht zu handhabenden Trialkyl- und Triarylimidazolylzinnverbindungen (III).



Diese Verbindungen zeigen sich gegenüber Luft und Wasser vollkommen stabil. Das N-Trimethylstannylimidazol läßt sich sogar aus siedendem Wasser umkristallisieren.

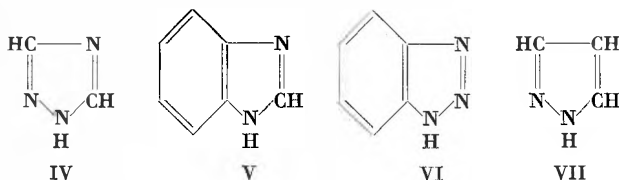
Für die Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen sind drei Methoden verwendet worden:

1. Die Einwirkung eines Triorganozinnchlorids  $R_3SnCl$  auf das N-Natrium- oder N-Kaliumderivat der heterozyklischen Verbindung in flüssigem Ammoniak.
2. Die Reaktion eines Triorganozinnhydroxyds oder -oxyds mit der heterozyklischen Verbindung in siedendem Benzol. Das gebildete Wasser wird azeotropisch entfernt.
3. Die Einwirkung von einem Triorganozinnhydroxyd oder -oxyd auf die heterozyklische Verbindung in Acetonlösung bei Zimmertemperatur. Die gewünschten Verbindungen präzipitieren in analytisch reiner Form.

Ähnliche Resultate wie mit Imidazol wurden mit 1,2,4-Triazol (IV), Benzimidazol (V) und Benzotriazol (VI) erhalten. Ebenso wenig wie mit Pyrrol gelang es aber, ausgehend von Pyrazol (VII) stabile Verbindungen zu erhalten.

Tabelle 2

	Smp.
N-Trimethylstannylimidazol	234–236°
N-Tripropylstannylimidazol	152–154°
N-Tributylstannylimidazol	65–67°
N-Trimethylstannyl-1,2,4-triazol	277–278°
N-Tributylstannyl-1,2,4-triazol	66–71°
N-Trimethylstannyl-benzimidazol	sublimiert über 200°
N-Tributylstannyl-benzimidazol	137,5 bis 139°
N-Trimethylstannyl-benzotriazol	221,5 bis 223°
N-Tributylstannyl-benzotriazol	78–88°



In Tabelle 2 sind einige von den bis jetzt erhaltenen Verbindungen zusammengefaßt.

Die entsprechenden Triphenylstannylverbindungen sind ebenfalls stabil und zeigen sehr hohe Schmelzpunkte ( $\sim 270^\circ$  bis über  $300^\circ$ ).

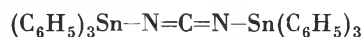
Nicht weniger merkwürdig sind die stabilen Produkte aus  $R_3SnCl$  und Natriumazid (Tabelle 3):

Tabelle 3

	Smp.	Sdp.
Trimethylzinnazid	120–121°	
Tributylzinnazid	fl.	118–120°/0,18 mm
Triphenylzinnazid	115–116°	

Diese Azide sind bei den angegebenen Temperaturen stabil und nicht zur explosiven Zersetzung zu bringen.

In diesem Zusammenhang sei auch ein aus Cyanamid  $H_2N-C\equiv N$  erhaltenes Produkt erwähnt. Aus Triphenylzinnchlorid und Natriumcyanamid erhielten wir die Verbindung



die also eine Carbodiimidstruktur enthält, wie aus Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und infrarotspektroskopischen Daten hervorging. Im IR-Spektrum fehlen die  $NH$ - und  $C\equiv N$ -Frequenzen, während eine starke  $N=C=N$ -Absorption wie für das Bis-cyclohexylcarbodiimid beobachtet wurde.

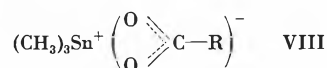
Es war von vornherein klar, daß irgendein stabilisierender Faktor wirksam sein mußte. Er wurde in der Anwesenheit eines zweiten Stickstoffatoms gesucht. Allerdings genügt diese Anwesenheit für die Erklärung der Stabilisierung nicht, wie aus den negativen Erfahrungen mit Pyrazol hervorgeht. Es gelingt ja auch nicht, z. B. N-Trimethylstannylpyrrol (II;  $R = CH_3$ ) durch Zugabe von Pyridin zu stabilisieren. Man muß also schließen, daß nur dann eine stabile Struktur auftritt, wenn ein zweites, und zwar doppelgebundenes tertiäres Stickstoffatom in sterisch günstiger Lage anwesend ist. Aus unseren Resultaten geht hervor, daß das der Fall ist, wenn das zweite Stickstoffatom  $\beta$ -ständig ist in bezug auf die ursprünglich anwesende  $NH$ -Gruppe. Wenn diese Situation vorliegt, schadet ein weiteres Stickstoffatom in der  $\alpha$ -Stellung nicht.

Das Eigentümliche ist nun, daß die Stabilität dieser Verbindungen sich besonders im kristallinen Zustand äußert, daß es sich also um eine Gitterstabilität handelt.

Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen, mit Ausnahme von den Trimethylverbindungen, ist äußerst gering. Soweit sie aber in Wasser gelöst sind, sind die Verbindungen vollständig hydrolysiert, wie aus elektrometrischen Titrationen hervorgeht. Mit Hilfe von IR-Spektren glauben wir für diese Gitterstabilität eine Erklärung geben zu können. Die IR-Spektroskopie hat sich hier deswegen so brauchbar erwiesen, weil für die tetraedrischen Methylzinnverbindungen mit zwei und drei Methylgruppen am Zinn zwei charakteristische Absorptionsbanden in der Nähe von  $500\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden<sup>10, 11</sup>. Für Trimethylzinnchlorid sind es ein zur asymmetrischen C-Sn-Valenzschwingung gehöriges Band bei  $545\text{ cm}^{-1}$  und ein zur gleichen symmetrischen Valenzschwingung gehöriges Band bei  $515\text{ cm}^{-1}$ .

Theoretisch ist zu erwarten, daß für ein  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ -Ion, das notwendigerweise flach ist, im IR-Spektrum nur die Frequenz, die mit der asymmetrischen Vibration zusammenhängt, auftreten wird. Diese eine Frequenz findet man in der Tat für das Trimethylzinnfluorid<sup>10</sup>, und zwar bei  $555\text{ cm}^{-1}$  [übereinstimmend mit dem  $545\text{-cm}^{-1}$ -Band beim  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ]. Der salzartige Charakter des  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$  wird durch den sehr hohen Schmelzpunkt ( $360^\circ\text{C}$ ) erhärtet [vgl.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , Smp.  $37^\circ\text{C}$ ].

Überraschenderweise haben dieselben Autoren auch für das Trimethylzinnacetat (und gleichfalls für das Formiat und Propionat) die gleiche «asymmetrische» Frequenz gefunden. Hieraus haben sie geschlossen, daß im Trimethylzinnacetat eine ionische  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ -Gruppe vorliegt. Dementsprechend gaben sie die Struktur VIII für diese Verbindungen<sup>10, 12</sup> an:

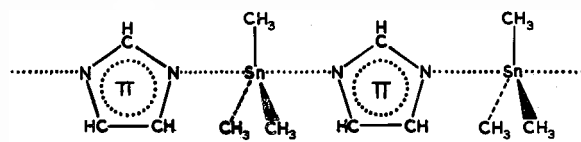


Eine entsprechende Situation fanden wir beim Trimethylstannyl-imidazol, nicht aber beim Trimethylstannyl-pyrrol: bei der ersten, und zwar stabilen Verbindung gibt es eine IR-Frequenz rund  $550\text{ cm}^{-1}$ , bei der zweiten instabilen Verbindung zwei IR-Frequenzen bei rund  $550$  bzw.  $510\text{ cm}^{-1}$ . Gleichfalls fanden wir bei den anderen stabilen heterozyklischen Verbindungen nur die Bande bei rund  $550\text{ cm}^{-1}$ . Das heißt also, daß wir in allen diesen Verbindungen eine flache Trimethylzinnstruktur anzunehmen haben, während im Trimethylstannyl-pyrrol die Trimethylzinngruppe einer tetraedrischen Struktur angehört.

Weil nun die Acidität des Pyrrols und des Imidazols sich kaum unterscheiden, muß das unterschiedliche Verhalten der betreffenden Organozinn-derivate dem

zweiten Stickstoffatom zugeschrieben werden. Hierfür gibt es wohl keine andere Möglichkeit als die Annahme einer koordinativen Beziehung zwischen diesem zweiten Stickstoffatom und dem Zinn. Da außerdem, wie vorher gezeigt wurde, die Stellung des zweiten Stickstoffatoms für das Auftreten einer stabilen Struktur von ausschlaggebender Bedeutung ist, muß man annehmen, daß schließlich sterische Faktoren die Möglichkeit oder Unmöglichkeit des Zustandekommens dieser koordinativen Beziehung bestimmen.

Alle diese Erwägungen haben uns zum Strukturbild IX für diesen Verbindungstypus geführt. Als Beispiel ist das N-Trimethylstannyl-imidazol gewählt worden.



IX

Es wird also im kristallinen Zustand eine *Pentakoordination* angenommen, die wahrscheinlich durch  $sp^3d$ -Hybridisierung zustande kommt. Wenn diese Koordination maximal ist, ist das mit den folgenden strukturellen Bedingungen verbunden: Erstens muß die Trimethylzinngruppe planar sein. Aus dem IR-Spektrum geht hervor, daß dieser ersten Anforderung tatsächlich entsprochen wird. Zweitens sollen alle Zinn-Stickstoff-Abstände identisch und soll demzufolge der Imidazolring symmetrisch sein. Die Richtigkeit dieses Gesamtbildes wird jetzt auch röntgenographisch überprüft (Professor PEERDEMAN, Laboratorium für Kristallchemie der Universität, Utrecht). Es ist wohl interessant, darauf hinzuweisen, daß die soeben abgeleitete Struktur eine formelle Übereinstimmung mit dem bei organischen  $\text{S}_\text{N}2$ -Substitutionsreaktionen angenommenen «Übergangszustand» zeigt. Daß diese Struktur in unserem Falle stabil ist, muß der hier auftretenden  $sp^3d$ -Hybridisierung zugeschrieben werden, welche Möglichkeit beim Kohlenstoff grundsätzlich fehlt.

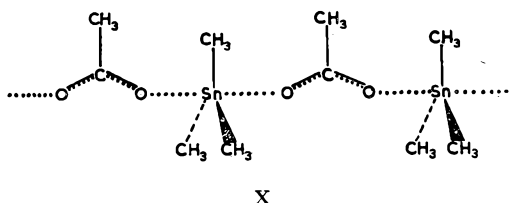
Ähnliche Strukturen werden auch für die übrigen heute beschriebenen stabilen Organozinnstickstoffverbindungen angenommen. Wir glauben, daß die hohe Gitterstabilität dieser Verbindungen mit der hohen Symmetrie und den Resonanzmöglichkeiten der betreffenden Strukturen zusammenhängt. Obschon die Zinn-Stickstoff-Bindungen zweifellos polar sind, gibt es keinen Grund, sie als vollständig ionisch zu betrachten.

Das führt uns zum Schluß zurück auf die Trimethylzinnacylate, für die OKAWARA<sup>10, 12</sup> *et al.* ein Strukturbild mit einem Trimethylzinn-Ion und einem Acylat-Ion gegeben haben. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß auch hier die vorgeschlagene ionische Struktur durch eine Struktur zu ersetzen wäre, in der  $sp^3d$ -Hybridisierung angenommen wird. Für Trimethylzinnacetat z. B. wird Struktur X statt VIII vorgeschlagen:

<sup>10</sup> R. OKAWARA, D. E. WEBSTER und E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3287.

<sup>11</sup> H. KRIEGSMANN und S. PISCHTSCHAN, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 212.

<sup>12</sup> R. OKAWARA und H. SATI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16 (1961) 204.



Also auch hier eher eine partial kovalente als eine ionische Struktur. Es darf darauf hingewiesen werden, daß die beiden Sauerstoffatome sich wiederum in 1,3-Stellung befinden, wie das auch bei den stabilen Stickstoffverbindungen gefordert wurde.

Die früher genannten stabilen Stickstoffverbindungen N-Triäthylstannyl-*p*-toluolsulfonamid und N-Triäthylstannyl-phthalimid reihen sich zwanglos in die hier entwickelten Vorstellungen ein.

Wir glauben, daß der an und für sich bisher seltenen Pentakoordination bei den *Trialkyl-* und *Triarylzinn-*verbindungen eine ganz allgemeine Bedeutung zukommt. Wie beim Übergang vom Kohlenstoff zum Silicium

scheint sich beim Übergang vom Germanium zum Zinn eine sprunghafte Änderung zu ergeben. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß die *Trialkyl-Germanium-*Verbindungen des heute besprochenen Typus anderer Struktur sind. Für die entsprechenden *Bleiverbindungen* liegen aber die Verhältnisse anscheinend wieder so, wie sie für das Zinn beschrieben worden sind.

Es wurde darauf hingewiesen, daß *Monoalkyl-* und *Dialkylzinnverbindungen* zur Hexakoordination imstande sind, daß diese Koordinationsmöglichkeit aber beim *Trialkylzinn* bisher nicht gefunden wurde. Es besteht die Möglichkeit, daß *Dialkylzinn* gewissermaßen einen Übergangfall bildet und daß es gelingt, Molekülsysteme zu finden, mit denen auch das *Dialkylzinn* einer *Pentakoordination* zugänglich gemacht werden kann. In dieser Richtung werden die Untersuchungen jetzt fortgesetzt.

Dem «International Tin Research Council» sei gedankt für die Unterstützung unserer Arbeiten und für die Erlaubnis zur Publikation.